



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 54 347 A 1**

②① Aktenzeichen: 100 54 347.2
②② Anmeldetag: 2. 11. 2000
④③ Offenlegungstag: 8. 5. 2002

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 B 31/00
C 07 H 1/00
C 07 C 29/141
C 07 C 31/20
C 07 C 31/10
C 07 C 209/72
C 07 C 211/36
B 01 J 23/46
// (B01J 23/46,
101:32)(B01J 23/46,
101:50)

DE 100 54 347 A 1

⑦① Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Haas, Thomas, Dr., 60322 Frankfurt, DE; Jaeger,
Bernd, Dr., 64297 Darmstadt, DE; Sauer, Jörg, Dr.,
Mobile, Ala., US; Vanheertum, Rudolf, Dr.,
Brasschaat, BE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur katalytischen Hydrierung organischer Verbindungen und Trägerkatalysatoren hierfür

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer organischen Verbindung, insbesondere einer labilen organischen Verbindung, in Gegenwart eines Trägerkatalysators mit einer Ruthenium als Aktivmetall und insgesamt 0,01 bis 30 Gew.-% Aktivmetalle enthaltenden Beschichtung. Erfindungsgemäß lassen sich eine höhere Stereoselektivität und höhere Katalysatorstandzeit erhalten, wenn man einen Trägerkatalysator verwendet, dessen oxidisches, carbidisches, nitridisches oder silikatisches Trägermaterial vor der Beladung mit mindestens einem Aktivmetall eine BET(N₂)-Oberfläche von weniger als 10 m²/g, besonderes bevorzugt 0,1 bis 5 m²/g, aufweist und Diatomeenerde mit einer BET(N₂)-Oberfläche von größer als 2 m²/g ausgeschlossen wird und dessen Rutheniumgehalt mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-%, der Aktivmetalle ausmacht. Die Erfindung betrifft ferner die genannten Trägerkatalysatoren. Besonders eignen sich das Verfahren und die Katalysatoren zur Hydrierung von multifunktionellen Verbindungen, wie Hydroxycarbonylverbindungen und aromatischen Aminen.

DE 100 54 347 A 1

- [0001] Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung organischer Verbindungen, insbesondere labiler organischer Verbindungen in Gegenwart eines Trägerkatalysators mit einer Ruthenium als Aktivmetall enthaltenden Beschichtung. Unter labilen Verbindungen sind hierbei solche zu verstehen, welche mehr als eine hydrierbare Gruppierung oder neben einer hydrierbaren Gruppierung mindestens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen. Die Erfindung betrifft ferner Ruthenium als Aktivmetall enthaltende Trägerkatalysatoren, welche zur Durchführung des Verfahrens geeignet sind und womit hohe Selektivitäten und Stereoselektivitäten erreicht werden können.
- [0002] Es ist bekannt, organische Verbindungen mit einer oder mehreren ungesättigten Verbindungen und gegebenenfalls zusätzlichen funktionellen Gruppen unter Verwendung eines edelmetallhaltigen Trägerkatalysators zu hydrieren. Das Hydrierergebnis, insbesondere die Selektivität und Stereoselektivität hängen ausser vom katalytisch wirksamen Edelmetall auch von der Struktur des Trägermaterials ab.
- [0003] Gemäss US-Patent 4,343,955 lassen sich Alkylphenole in Gegenwart eines Trägerkatalysators auf der Basis von Ruthenium auf einem Aluminiumoxidträger zu Alkylcyclohexanolen mit hohem cis-Anteil hydrieren. Das bei der Herstellung des Trägerkatalysators eingesetzte Aluminiumoxid muss eine ausreichend hohe spezifische Oberfläche aufweisen, insbesondere 100 bis 300 m²/g. Als Nebenprodukt wird durch Dehydratisierung ins gewissem Umfang auch das entsprechende Alkylbenzol gebildet.
- [0004] Erwünscht ist jedoch in vielen Fällen eine gegenüber diesem Dokument weiter gesteigerte Stereoselektivität bei zusätzlich hoher Standzeit des Katalysators.
- [0005] Die EP 0 814 098 lehrt ein Verfahren zur Umsetzung verschiedener organischer Verbindungen, darunter aromatischer Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe oder eine Aminogruppe am aromatischen Kern gebunden ist, ferner Carbonylverbindungen, Nitrile und mehrfach ungesättigte Polymere in Gegenwart eines geträgerten Rutheniumkatalysators. Hohe Umsätze und Ausbeuten sowie hohe Katalysatorbelastungen und lange Standzeiten werden erreicht, wenn 10–50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser von 50 nm bis 10.000 nm und 50–90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2–50 nm gebildet werden. Der Träger, bei welchem es sich um Aktivkohle oder um oxidische oder carbidische Materialien handelt, weist vorzugsweise eine BET-Oberfläche von 50–500 m²/g auf. Derartige Katalysatoren weisen zwar eine hohe Hydrieraktivität auf, die Stereoselektivität eines damit durchgeführten Verfahrens ist jedoch, wie sich aus dem Beispiel 3 dieses Dokuments ergibt, gering – bei der Hydrierung von p-tert.-Butylphenol werden trans-4-tert.-Butylcyclohexanol und seine cis-Isomere im Verhältnis 2 zu 1 gebildet.
- [0006] Wie sich aus der WO 98/57913 ergibt, ist zur Hydrierung labiler Edukte, wie beispielsweise 3-Hydroxypropional zu 1,3-Propandiol, ein Ru-Aktivkohle-Trägerkatalysator trotz eines hohen Mesoporenanteils und einer Oberfläche um/über 200 m²/g für einen technischen Prozess wenig geeignet, da diese Katalysatoren sehr schnell deaktivieren. Höhere Selektivitäten und Standzeiten der Katalysatoren werden unter Verwendung oxidischer Träger erreicht. Dabei muß allerdings eine niedrige Hydriertemperatur und damit auch niedrige Aktivität des Katalysators in Kauf genommen werden.
- [0007] Zur Hydrierung von ungesättigten Polymeren eignet sich gemäß US-Patent 5,110,779 ein Trägerkatalysator auf der Basis eines makroporösen Trägermaterials, wie Diatomeenerde, Aluminiumoxid oder Aktivkohle mit einer Beschichtung eines Metalls aus der Gruppe VIII, wie Palladium, Platin und Ruthenium. Wesentliches Kennzeichen des Trägerkatalysators und essentiell für eine gute Olefinhydrierung ist die Porenverteilung, wonach 90% des Porenvolumens aus Poren mit einem Durchmesser von > 1.000 Angström besteht und wobei das Verhältnis der Metalloberfläche zur Trägeroberfläche im Bereich von 0,07 bis 0,75 zu 1 liegt. Die beispielhaft verwendeten Trägermaterialien wiesen dabei folgende BET-Oberfläche auf: Diatomeenerde 2,5–3,5 m²/g; Al₂O₃ 10–15 m²/g; Aktivkohle 6–10 m²/g. Aluminiumoxid und Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 30 etwa 300 m²/g erwiesen sich demgegenüber bei der Hydrierung olefinischer Polymerer wenig katalytisch aktiv.
- [0008] Gemäß dem in der DE-Patentanmeldung 199 42 813 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan durch Hydrierung von Methylendianilin als Katalysator wird Ruthenium auf Aluminiumoxid oder Titandioxid als Katalysator verwendet. Die BET-Oberfläche des TiO₂ wird mit 40–50 m²/g angegeben, jene des Al₂O₃ beträgt etwa 230 m²/g. Nachteilig an diesem Verfahren ist das Erfordernis, einen Trägerkatalysator mit einem sehr hohen Rutheniumgehalt einsetzen zu müssen.
- [0009] Aufgabe der Erfindung ist es demgemäß, ein weiteres Verfahren zur Hydrierung organischer Verbindungen, insbesondere labiler organischer Verbindungen in Gegenwart eines Ruthenium-Trägerkatalysators bereitzustellen, das gegenüber den vorbekannten Verfahren wenigstens in einem Merkmal verbessert ist.
- [0010] Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung sollte die Hydrierung von Verbindungen, welche zu Stereoisomeren führen können, mit höherer Stereoselektivität durchgeführt werden können. Gemäß einer weiteren Aufgabe sollte die Katalysatoraktivität bei der Hydrierung labiler Verbindungen, wie Hydroxyalkane und aliphatische Dinitrile, gegenüber den vorbekannten Verfahren erhöht sein, und zusätzlich sollte der Gehalt an Nebenprodukten mit der Standzeit des Katalysators nicht zunehmen.
- [0011] Die genannten Aufgaben sowie weitere, wie sie sich aus der folgenden Beschreibung ergeben, werden durch das erfindungsgemäße Verfahren sowie den zur Durchführung verwendeten Katalysator gelöst.
- [0012] Gefunden wurde ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer organischen Verbindung, insbesondere einer labilen organischen Verbindung, in Gegenwart eines Trägerkatalysators mit einer Ruthenium als Aktivmetall und insgesamt 0,01 bis 30 Gew.-% Aktivmetalle enthaltenden Beschichtung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Trägerkatalysator verwendet, dessen oxidisches, carbidisches, nitridisches oder silikatisches Trägermaterial vor der Beladung mit mindestens einem Aktivmetall eine BET(N₂)-Oberfläche von weniger als 10 m²/g aufweist und Diatomeenerde mit einer BET(N₂)-Oberfläche von grösser 2 m²/g ausgeschlossen wird und dessen Rutheniumgehalt mindestens 50 Gew.-% der Aktivmetalle ausmacht.
- [0013] Die Unteransprüche des beanspruchten Verfahrens richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen, insbesondere auf die Verwendung eines Katalysators, der als Aktivmetalle mindestens 90 Gew.-% vorzugsweise mindestens

99 Gew.-% Ruthenium enthält. Der Trägerkatalysator kann als Aktivmetalle außer mindestens 50 Gew.-% Ruthenium ein oder mehrere andere katalytisch aktive Metalle, insbesondere Metalle der 1., 7. und 8. Nebengruppe des Periodensystems enthalten. Bei diesen anderen Metallen handelt es sich insbesondere um Palladium, Platin, Kupfer, Kobalt und Nickel.

[0014] Bei den zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Trägerkatalysatoren einzusetzenden Trägermaterialien handelt es sich um ein oxidisches, nitridisches, carbidisches oder silikatisches Material; ausgenommen sind jedoch Diatomeenerden mit einer spezifischen Oberfläche nach BET(N₂) von > 2 m²/g. Geeignete oxidische Materialien sind insbesondere natürlich vorkommende und synthetisch hergestellte Oxide von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkon, Magnesium, Zink und Gemische hiervon oder Mischkristalle, wie Perowskite, z. B. Mg Al₂O₄. Besonders geeignete oxidische Materialien sind Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliziumdioxid und Zirkoniumdioxid. Unter den silikatischen Trägermaterialien sind insbesondere synthetische Aluminiumsilikate sowie Zirkoniumsilikate zu nennen. Unter den nitridischen Trägermaterialien kommen insbesondere Nitride von Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, Niob und Tantal infrage sowie Nitride, welche mindestens eines dieser Metalle enthalten und zusätzlich ein weiteres Metall. Einsetzbar sind auch Carbide wie Siliziumcarbid. Zu den oxidischen bzw. silikatischen Trägermaterialien sind auch unterschiedlich zusammengesetzte Glasfritten zu verstehen.

[0015] Die Trägermaterialien der erfindungsgemäß zu verwendenden Trägerkatalysatoren weisen erfindungsgemäß eine spezifische Oberfläche, gemessen nach dem BET-Verfahren durch N₂-Adsorption, beispielsweise gemäß DIN 66131, von < 10 m²/g insbesondere gleich oder kleiner 5 m²/g und besonders bevorzugt 0,1 bis 2 m²/g auf. Zur Hydrierung, Dehydrierung, Hydrogenolyse und aminierenden Hydrierung wurden im Stand der Technik üblicherweise Trägerkatalysatoren verwendet, deren Trägermaterial eine spezifische Oberfläche im Bereich von 50–500 m²/g aufweisen – siehe beispielsweise EP 0 814 098. Der Stand der Technik kennt nur wenige auf die Hydrierung gerichtete Dokumente, wobei rutheniumhaltige oxidische Trägerkatalysatoren, deren Trägermaterial 10 bzw. 20 m²/g aufweist, zur Anwendung gelangen – siehe US-Patent 5,110,779 und DE 199 42 813. Diese Dokumente richten sich auf die Hydrierung ganz spezieller Verbindungen, legen mit Ausnahme von Diatomeenerden jedoch nicht nahe, für rutheniumhaltige Trägerkatalysatoren ein Trägermaterial mit einer BET-Oberfläche von < 10 m²/g, insbesondere kleiner 5 m²/g und besonders bevorzugt 0,1 bis 2 m²/g zu verwenden.

[0016] Trägermaterialien mit der erfindungsgemäßen BET-Oberfläche lassen sich beispielsweise durch bekannte Fällungsverfahren oder flammenpyrolytische Verfahren gewinnen, wobei sich an die Herstellung ein Calcinierungsschritt anschließt – in Abhängigkeit von Calcinierungstemperatur und Calcinierungsdauer lassen sich die gewünschten BET-Oberflächen einstellen. Bei einigen der erfindungsgemäß zu verwendenden Trägermaterialien handelt es sich um natürlich vorkommende Produkte, wie beispielsweise Quarz, Rutil und Zirkon.

[0017] Die Beschichtung der vorgenannten Trägermaterialien mit Ruthenium und gegebenenfalls zusätzlich weiteren Metallen erfolgt in an sich bekannter Weise. Besonders geeignet ist die sogenannte "incipient wetness method" (publiziert in Preparation of Catalysts, Delmond, B. Jakobs, P. A., Poncalt, G., Amsterdam Elsevier, 1976, Seite 13). Hierbei wird zunächst die Wasseradsorptionskapazität des Trägermaterials bestimmt. Entsprechend dieser Adsorptionskapazität wird eine wässrige Rutheniumchloridlösung oder eine Lösung, welche außer Rutheniumchlorid auch Verbindungen von anderen hydrieraktiven Metallen enthält, in der für die Beschichtung erforderlichen Konzentration hergestellt. Anschließend wird der Träger mit dieser Lösung behandelt, wobei die gesamte Menge der Lösung adsorbiert wird. Der beladene Träger wird unter Normaldruck oder vermindertem Druck in einer inerten Gasatmosphäre bei vorzugsweise 20–100°C getrocknet. Schließlich wird der imprägnierte Träger zur Bildung der hydrieraktiven Metalle hydriert, vorzugsweise unter Verwendung von Wasserstoff bei einer Temperatur von 100–500°C über eine Zeitdauer von 20 Minuten bis 24 Stunden. Sofern erwünscht wird der hydrierte Trägerkatalysator ausgewaschen. Die genannte Präparationsmethode führt zu einer feinen Verteilung des Rutheniums auf dem Katalysatorträger, wobei die Kristallitgröße im allgemeinen im Bereich von 1–5 nm liegt. Die Beladung des Trägermaterials mit Ruthenium oder Ruthenium mit anderen hydrieraktiven Metallen liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Trägerkatalysator 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% Ruthenium oder Ruthenium mit anderen Aktivmetallen, wobei vorzugsweise Ruthenium mehr als 90%, insbesondere mehr als 99% der aktiven Metalle ausmacht.

[0018] Unter Einsatz der erfindungsgemäßen rutheniumhaltigen Trägerkatalysatoren lassen sich ungesättigte organische Verbindungen hydrieren, wie Olefine, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Ester, Carbonsäureamide, Imine und Nitrile. Die spezielle Struktur des zu verwendenden rutheniumhaltigen Trägerkatalysators macht diesen besonders geeignet zu Hydrierung labiler Verbindungen. Unter labilen Verbindungen werden hierbei solche verstanden, welche außer der zu hydrierenden ungesättigten Gruppierung zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweisen und damit durch Folge- oder Nebenreaktionen die Selektivität der Hydrierung mindern können, so daß außer dem hydrierten Zielprodukt auch ein oder mehrere andere Produkte entstehen. Labil sind die zu hydrierenden organischen Verbindungen insbesondere dann, wenn die funktionelle Gruppe in α -, β - oder γ -Stellung zur ungesättigten Gruppierung stehen. Bei der funktionellen Gruppe kann es sich auch um eine hydrierfähige funktionelle Gruppe wie eine Carbonyl- oder Nitrilgruppe handeln. Beispiele für der erfindungsgemäßen Hydrierung zugängliche organische Verbindungen sind: aromatische und heteroaromatische Amine, wie 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Diamino-diphenylmethan und Isomerengemische davon; aromatische und aliphatische Nitrile, wie substituierte Benzonitrile und Nikotinsäurenitril; alkylierte oder anders substituierte Phenole, wie tertiär-butylierte Phenole, Bisphenole und alkoxylierte Phenole, wobei der Begriff "Phenole" auch mehrkernige aromatische Systeme mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen am Aromaten umfaßt; aromatische Dicarbonsäureester, wie Dimethylterephthalat. Aus der Reihe hydrierbarer organischer Verbindungen, insbesondere hydrierbarer labiler organischer Verbindungen, sind beispielhaft zu nennen: Hydroxycarbonylverbindungen, wobei die Hydroxylgruppe in α -, β - oder γ -Stellung steht, wie 3-Hydroxypropanal und Kohlehydrate, wie Glucose; aliphatische oder cycloaliphatische Dinitrile, wie Ethylendinitril; aliphatische und cycloaliphatische Aldehyde und Ketone, welche zusätzlich in β - oder γ -Stellung eine Nitrilgruppe aufweisen, wie Isophoronitril oder Isophoronimin.

[0019] Die Durchführung der Hydrierung erfolgt in an sich bekannter Weise, indem die zu hydrierende organische Ver-

bindung in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur unter entsprechendem Wasserstoffdruck in Gegenwart des erfindungsgemäßen Trägerkatalysators umgesetzt wird. Der Katalysator kann hierbei in Form eines Suspensionskatalysators oder eines Festbettkatalysators zur Anwendung gelangen. [0020] Die Festbetthydrierung kann in sogenannter Blasenfahrweise (geflutetes Festbett) oder in Rieselbettfahrweise durchgeführt werden. Die Rieselbettfahrweise, bei welcher ein die organische Verbindung enthaltendes flüssiges Medium über das Katalysatorbett rieselt, und Wasserstoff im Gleich- oder Gegenstrom hierzu strömt, wird insbesondere bei der Hydrierung labiler organischer Verbindungen bevorzugt.

[0021] Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Trägerkatalysatoren überraschenderweise zu einer höheren Stereoselektivität der Umsetzung führen als Ruthenium-Trägerkatalysatoren auf der Basis eines Trägermaterials mit BET-Oberfläche von $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Katalysatoraktivität erfindungsgemäß zu verwendender Trägerkatalysatoren auch nach langer Betriebsdauer konstant bleibt, so daß auch die Produktzusammensetzung des hydrierten Produkts im wesentlichen konstant bleibt. Unter Einsatz vorbekannter Ru-Trägerkatalysatoren steigt mit zunehmender Betriebsdauer der Anteil an Nebenprodukten an und die Katalysatorstandzeit nimmt ab. Es wird vermutet, daß die aufgezeigten Vorteile darauf zurückzuführen sind, daß infolge der Katalysatorstruktur die zu hydrierende organische Verbindung nur kurzzeitig mit der katalytisch wirksamen Oberfläche in Kontakt steht, da sie nicht in Mesoporen festgehalten wird.

[0022] Die Vorteile der Erfindung sind:

- die neuen Ru-Trägerkatalysatoren sind zur Hydrierung labiler Verbindungen besonders geeignet;
- die Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Standzeit aus;
- die Produktzusammensetzung des hydrierten Produkts bleibt auch nach längerer Betriebsdauer im wesentlichen konstant;
- in Gegenwart des erfindungsgemäßen Ru-Trägerkatalysators lassen sich mehr funktionelle organische Verbindungen in höherer Stereoselektivität gewinnen.

[0023] Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele verdeutlichen das erfindungsgemäße Verfahren und die hiermit erzielbaren Vorteile.

Herstellung des Katalysators

[0024] Es wurde die Wasseraufnahme des Trägers in $\text{g H}_2\text{O}$ pro 100 g Träger bestimmt.

[0025] Für die Beladung von 250 ml Träger wurde RuCl_3 in destilliertem Wasser gelöst. 250 ml wurden in einem Drahtkessel vorgelegt und bei rotierendem Kessel mit der RuCl_3 -Lösung begossen.

[0026] Der beschichtete Träger wurde 16 Stunden an Luft getrocknet, anschließend im Rohröfen auf 200° aufgeheizt. Anschließend wurde der beschichtete Träger bei 200°C 8 Stunden mit Wasserstoff reduziert. Der reduzierte Ru-Trägerkatalysator wurde dreimal mit jeweils 40 ml destilliertem Wasserchlorid freigespülen. Die nachfolgende Tabelle zeigt wesentliche Merkmale von zwei erfindungsgemäßen Ru-Trägerkatalysatoren (Beispiel 1 und 2) sowie die Merkmale von zwei nicht erfindungsgemäßen Ru-Trägerkatalysatoren (Vergleichsbeispiele 1 und 2).

	Träger	BET (N_2) g/m^2 Träger	Träger d (mm)	Ru-Beladung (Gew.-%)
B 1	$\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$	ca. 0,2	1,5	2,0
B 2	Rutil	1	1,5	1,6
VB 1	$\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	230	1,2	5,0
VB 2	Rutil/Anatas	52	1	1,2

B = Beispiel; VB = Vergleichsbeispiel

d = Durchmesser

Beispiel 3

[0027] Hydriert wurde 4,4'-Methyldianilin (= 4,4'-MDA) zu 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan (4,4'-HMDA) mit niedrigem trans-trans-isomeren Anteil.

[0028] Die Hydrierung wurde kontinuierlich in einer Rieselbetтанlage mit 45 ml Reaktorvolumen durchgeführt. Die Anlage bestand aus einer Flüssigkeitsvorlage, dem Reaktor und einem Flüssigkeitsabscheider. Die Reaktionstemperatur wurde über einen Wärmeträger-Öl-Kreislauf eingestellt. Druck und Wasserstoffstrom wurden elektronisch geregelt. Die 4,4'-MDA enthaltende Lösung mit Methanol als Lösungsmittel wurde dem Wasserstoffstrom mit einer Pumpe zudosiert und das Gemisch am Kopf des Reaktors aufgegeben (Rieselbett-Fahrweise). Nach dem Durchrieseln der Lösung durch den Reaktor wurde das Produkt in regelmäßigen Abständen aus dem Abscheider entnommen. Die Konzentration der Roh-MDA-Lösung betrug in allen Fällen 20 Gew.-%. Das Roh-MDA enthielt 85 Gew.-% 4,4'-MDA. Im Roh-HMDA

sind noch 10 bis 20 Gew.-% Oligomere enthalten. Der Reaktordruck betrug in allen Fällen 80 bar, die Flüssigkeitsbelastung LHSV 0,5 h⁻¹. Eingesetzt wurde Ru-Trägerkatalysator gemäß Beispiel 1. Die Reaktionstemperatur betrug 100°C. [0029] Der 4,4'-MDA-Umsatz betrug 94%, die Ausbeute an 4,4'-HMDA 67%. Der trans-trans-Anteil war 14%.

Vergleichsbeispiel 3

[0030] Analog zu Beispiel 1 wurde 4,4'-MDA unter Einsatz des nicht erfindungsgemäßen Ru/Al₂O₃-Trägerkatalysators bei 100°C zu 4,4'-HMDA hydriert. Der Umsatz an 4,4'-MDA war 84%, die Ausbeute an 4,4'-HMDA 59%. Es stellte sich ein trans/trans-Anteil von 21% ein.

Beispiel 4

[0031] Hydriert wurde 3-Hydroxypropanal zu 1,3-Propandiol. Die Hydrierung erfolgte in Gegenwart des erfindungsgemäßen Ru/TiO₂-Trägerkatalysators gemäß Beispiel 2 in der zuvor beschriebenen Hydrierapparatur. Eingesetzt wurde eine wässrige Lösung mit einem Gehalt von 10 Gew.-% 3-Hydroxypropionaldehyd und einem pH-Wert von 4,0. Das Katalysatorvolumen betrug 36 ml, der LHSV-Wert 2 h⁻¹ und die Reaktionstemperatur 60°C. Die Selektivität an 1,3-Propandiol war über 98%; ein Nebenprodukt war n-Propanol. Nach 100 Stunden Betriebsdauer lag die n-Propanolbildung bei 0,3 mol-%, bezogen auf eingesetztes 3-Hydroxypropanal (= HPA). Die Aktivität des Katalysators betrug 8,1 g HPA pro g Ru und Stunde.

Vergleichsbeispiel 4

[0032] Analog Beispiel wurde 3-Hydroxypropanal hydriert, wobei ein nicht erfindungsgemäßer Ru-Rutil/Anatase-Trägerkatalysator gemäß Vergleichsbeispiel 2 zum Einsatz kam. Die Hydrierapparatur, das Katalysatorvolumen und die Hydrierbedingungen entsprachen den Werten des Beispiels 4. Die Katalysatoraktivität betrug 8,8 g HPA pro g Ru und Stunde, jedoch nahm die Nebenproduktbildung – n-Propanol – während der Betriebsdauer zu und betrug nach 100 Stunden Betriebsdauer 1,1 mol% bezogen auf eingesetztes 3-Hydroxypropanal.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer organischen Verbindung, insbesondere einer labilen organischen Verbindung, in Gegenwart eines Trägerkatalysators mit einer Ruthenium als Aktivmetall und insgesamt 0,01 bis 30 Gew.-% Aktivmetalle enthaltenden Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet**, dass man einen Trägerkatalysator verwendet, dessen oxidisches, carbidisches, nitridisches oder silikatisches Trägermaterial vor der Beladung mit mindestens einem Aktivmetall eine BET(N₂)-Oberfläche von weniger als 10 m²/g aufweist und Diatomeenerde mit einer BET(N₂)-Oberfläche von grösser 2 m²/g ausgeschlossen wird und dessen Rutheniumgehalt mindestens 50 Gew.-% der Aktivmetalle ausmacht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ruthenium mindestens 90 Gew.-% der trägergebundenen Aktivmetalle ausmacht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ruthenium mindestens 99 Gew.-% der trägergebundenen Aktivmetalle ausmacht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerkatalysator als Aktivmetalle ausser Ruthenium ein oder mehrere Metalle aus der Reihe der 1., 7. und 8. Nebengruppe des Periodensystems enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Trägerkatalysators eine BET(N₂)-Oberfläche von 0,1 bis weniger als 5 m²/g aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Trägerkatalysators eine BET(N₂)-Oberfläche im Bereich von 0,1 bis 2 m²/g aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der zu verwendende Trägerkatalysator 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% Ruthenium enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung aus der Reihe der aromatischen und heteroaromatischen Amine, Nitrile und Carbonylverbindungen, der Phenole, der aliphatischen und cycloaliphatischen Carbonylverbindungen, insbesondere Hydroxycarbonylverbindungen, und der aliphatischen und cycloaliphatischen Nitrile, insbesondere Nitril- und Carbonylverbindungen mit einer weiteren funktionellen Gruppe in α -, β - oder γ -Stellung.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Hydroxyaldehyde, insbesondere 3-Hydroxypropionaldehyd, sowie Zucker hydriert.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als aromatisches Amin 4,4'- oder 4,2'-Methyldianilin oder Isomergemisch hiervon hydriert, wobei 4,4'- oder 4,2'-Diamino-dicyclohexylmethan oder ein dieses Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch erhalten wird.
11. Trägerkatalysator auf der Basis eines oxidischen, carbidischen, silikatischen oder nitridischen Trägermaterials und einer mindestens Ruthenium als Aktivmetall und insgesamt 0,01 bis 30 Gew.-% Aktivmetalle enthaltenden Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial vor der Beladung mit mindestens einem Aktivmetall eine BET(N₂)-Oberfläche von weniger als 10 m²/g aufweist und Diatomeenerde mit einer BET(N₂)-Oberfläche mit größer 2 m²/g ausgeschlossen ist und dass Ruthenium mindestens 50% der Aktivmetalle ausmacht.
12. Trägerkatalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das unbeschichtete Trägermaterial eine BET(N₂)-Oberfläche von 0,1 bis 5 m²/g aufweist und der Aktivmetallgehalt des Trägerkatalysators 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt, wobei mindestens 90% Ruthenium sind.

13. Trägerkatalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die BET(N₂)-Oberfläche 0,1 bis 2 m²/g beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65